

⑯ BÜNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Patentschrift  
⑯ DE 3138277 C2

⑯ Int. Cl. 4:

A23L 3/34

C 11 D 3/48

A 01 N 31/02

DE 3138277 C2

⑯ Aktenzeichen: P 31 38 277.0-41  
⑯ Anmeldetag: 25. 9. 81  
⑯ Offenlegungstag: 15. 4. 82  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 1. 88

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

26.09.80 JP P133062-80

⑯ Patentinhaber:

Kabushiki Kaisha Ueno Seiyaku Oyo Kenkyojo,  
Osaka, JP

⑯ Vertreter:

Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑯ Erfinder:

Ueno, Ryuzo, Nishinomiya, Hyogo, JP; Kanayama,  
Tatsuo, Takarazuka, Hyogo, JP; Fujita, Yatsuka;  
Yamamoto, Munemitsu, Nishinomiya, Hyogo, JP

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 27 31 305  
US 42 08 443

⑯ Flüssiges Bakterizid

BEST AVAILABLE COPY

DE 3138277 C2

## Patentanspruch

5 Flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelverarbeitungsmaschinen oder -geräte mit einem Gehalt an einer organischen Säure in einer Menge von 1,0 bis 96,7% (G/V) und an Phosphorsäure in einer Menge von 1,0 bis 96,7% (G/V), dadurch gekennzeichnet, daß es noch zusätzlich 98,0 bis 2,3% (G/V) Ethanol und als organische Säure Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Gluconsäure, Apfelsäure, Ascorbinsäure und/oder Phytinsäure enthält.

## Beschreibung

10 Die Erfindung betrifft ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelverarbeitungsmaschinen oder -geräte gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs.

15 Gegenwärtig wird eine Vielzahl von Nahrungsmitteln in großen Mengen an feststehenden Örtlichkeiten verarbeitet und von dort zu den Verbrauchsplätzen transportiert. Infolgedessen verstreicht ein langer Zeitraum während des Transportes der verarbeiteten Nahrungsmittel von den Herstellern bis zu den Verbrauchern und auch bis die Verbraucher die Nahrungsmittel kochen oder essen. Während dieses Zeitraums treten im allgemeinen verschiedene Probleme auf. Das größte Problem ist das Auftreten einer Nahrungsmittelvergiftung und -fäulnis auf Grund der Infektion durch Mikroorganismen. Große Bemühungen wurden unternommen, um dies zu verhindern.

20 Eine Nahrungsmittelvergiftung oder -fäulnis wird hauptsächlich durch bakterielle Infektion der Rohmaterien und bakterielle Infektion während der Verarbeitung und des Vertriebes verursacht. In dieser Beziehung wird allgemein angenommen, daß Meerestierpasten, Schinken und Würste ein hohes Ausmaß an Sicherheit besitzen, da sie einer Wärmebehandlung während der Verarbeitung unterliegen. Diese Nahrungsmittel sind jedoch für eine sekundäre Verunreinigung während des Zeitraumes zwischen der Wärmebehandlung und der Verpackung anfällig. Um eine Nahrungsmittelvergiftung und -fäulnis dieser Nahrungsmittel zu verhindern, ist es notwendig, die Sekundärverunreinigung zu verhindern.

25 Salate, chinesische Nahrungsmittel, Hamburger, Fleischkugeln und dgl. gehören zu denjenigen verarbeiteten Nahrungsmitteln, für die sich in letzter Zeit ein großer Bedarf auf dem japanischen Markt zeigte, wobei der Bedarf an Salaten, die rohe pflanzliche Stoffe enthalten, besonderz hoch ist. Es ist jedoch bekannt, daß die für 30 Salate verwendeten rohen pflanzlichen Stoffe, wie Gurken, Tomaten, Kohl, Chinakohl, Zwiebeln und Sellerie, häufig stark durch Nahrungsmittel vergiftende Bakterien und Fäulungsbakterien verunreinigt sind. Gegenwärtig werden die pflanzlichen Stoffe infizierenden schädlichen Bakterien durch das Blanchierverfahren bekämpft. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß es das Eintauchen der pflanzlichen Stoffe in eine bei hoher Temperatur gehaltene Flüssigkeit umfaßt, wobei die Zellen der pflanzlichen Stoffe durch Wärme zerstört 35 werden und ihr Geschmack stark beeinträchtigt wird. Untersuchungen wurden andererseits unternommen, um die verunreinigenden Bakterien durch ein Eintauch- oder Sprühverfahren unter Anwendung von Natriumhypochlorit, Essigsäure und dgl. zu entfernen. Da jedoch die Chemikalien in hoher Konzentration verwendet werden müssen, verursachen sie leicht ausdringliche Gerüche und beeinflussen nachteilig den Geschmack der Nahrungsmittel und die Gesundheit der Verbraucher.

40 Die Vergiftung des menschlichen Körpers, beispielsweise beim Personal und den Köchen in Nahrungsmittelverarbeitungsbetrieben, von Nahrungsmitteln aus dem Meer, von Küken, Hühnern, insbesondere gekochten Hühnern, und Hühnereiern durch nahrungsmittelvergiftende Bakterien stellt gleichfalls ein Problem dar. Zur Entfernung dieser Bakterien ist es allgemeine Praxis, das Material mit einer wässrigen Lösung von Natriumhypochlorit in einer Konzentration von weniger als 200 ppm (als verfügbares Cl) zu behandeln, jedoch ist der Effekt 45 dieser Behandlung nicht ausreichend. Wenn das Natriumhypochlorit in einer Konzentration von 200 ppm oder mehr verwendet wird, verbleibt sein Geruch beispielsweise im Hühnerfleisch und dessen Geschmack wird drastisch verschlechtert.

50 Wasserstoffperoxid hat eine hohe bakterizide Aktivität und wenig schädliche Effekte auf Nahrungsmittel, wenn es in wirksamen Konzentrationen verwendet wird. Da jedoch seine Carcinogenität festgestellt wurde, kann es nicht zur Nahrungsmittelbehandlung verwendet werden. Andererseits ist gut bekannt, daß Äthylalkohol im weiten Umfang als medizinisches Desinfektionsmittel auf Grund seiner hohen Sicherheit und starken antimikrobiellen Aktivität verwendet wird. In einigen Nahrungsverarbeitungsfabriken wurden Untersuchungen vorgenommen, um die bakterizide Aktivität des Äthylalkohols auszunützen und nahrungsmittelvergiftende und fäulnisregende Bakterien von Nahrungsmitteln zu töten und seinen Konservierungseffekt durch direktes Aufsprühen von Äthylalkohol auf die Nahrungsmittel oder direktes Eintauchendeselben in Äthylalkohol zu erhöhen.

55 Um einen ausreichenden Effekt mit Äthylalkohol allein zu erhalten, muß die Konzentration des Äthylalkohols mindestens 70% sein. Eine derartig hohe Äthylalkoholkonzentration ergibt einen starken Geruch von Äthylalkohol und verschlechtert markant den Geschmack der Nahrungsmittel, oder durch den Äthylalkohol werden Proteine degeneriert, so daß die Qualität der Nahrungsmittel verschlechtert wird und eine Verfärbung auftritt. 60 Anorganische Säuren, wie Phosphorsäure, haben einen starken Sterilisierungseffekt, jedoch müssen sie für einen ausreichenden Effekt in Konzentrationen von mehr als 30% verwendet werden. Bei wirksamen Konzentrationen verbleibt die Reizung und der Phosphorsäure eigene saure Geschmack in den Nahrungsmitteln, was nicht akzeptabel ist. Organische Säuren, wie Milchsäure oder Essigsäure, zeigen auch einen Sterilisierungseffekt in hohen Konzentrationen. Auch in diesem Fall verschlechtern die ihnen eigenen Gerüche und ihr sehr saurer Geschmack stark den Geschmack der Nahrungsmittel. Hochkonzentrierter Äthylalkohol, anorganische Säuren und organische Säuren sind als Bakterizide für Nahrungsmittelverarbeitungsmaschinen ungeeignet, da sie gleichfalls nachteilig die Arbeitsumgebung auf Grund der ihnen eigenen Gerüche beeinflussen.

65 Unter diesen Umständen ergaben sich bisher keine wirksamen Mittel für die Entfernung und Tötung schädli-

cher, an Nahrungsmitteln, Nahrungsmittelverarbeitungsmaschinen oder -geräten anhaftender Mikroorganismen, trotz der großen Bedeutung dieses Problems in der Nahrungsmittelreinhaltung und der Nahrungsmittelverarbeitung.

Die US-PS 42 08 443 betrifft ein Verfahren zur Hemmung der Fäulnis von Körnern mit hohem Feuchtigkeitsgehalt, bei dem Äthylalkohol in Kombination mit einem Konservierungsmittel verwendet wird. Als Konservierungsmittel sind dort Propionsäure und Sorbinsäure erwähnt. Sorbinsäure ist ein neuerdings unerwünschtes Konservierungsmittel, das nur noch für bestimmte Produkte, z. B. Fisch- und Fleischprodukte, zugelassen ist. Propionsäure ist auf die Verwendung bei Brot und Kuchen beschränkt.

In der DE-OS 27 31 305 sind Präparate, insbesondere zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte, beschrieben. Die Präparate können Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure sowie Propionsäure und Äthanol enthalten. Diese Mineralsäuren beeinträchtigen aber den Geschmack des Nahrungsmittels, und wegen der Propionsäure ergibt sich, wie oben erwähnt, eine weitere Einschränkung der Anwendung des Präparats.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelverarbeitungsmaschinen oder -geräte anzugeben, welches den Geschmack und die Qualität von Nahrungsmitteln sowie den Ort der Nahrungsmittelverarbeitung nicht beeinträchtigt, eine sehr niedrige Toxizität und eine hohe Sicherheit aufweist und in vielen Nahrungsmittelbereichen einsetzbar ist.

Diese Aufgabe löst die Erfindung mit einem Bakterizid gemäß dem Kennzeichen des Patentanspruchs.

Zusätzlich zu diesen aktiven Bestandteilen kann das Bakterizid gemäß der Erfindung geringe Mengen an Wasser und mehrwertigen Alkoholen, wie Propylenglykol und Glyzerin, enthalten. Wenn die Säure oder ihr Salz in Äthylalkohol nicht leicht löslich ist, wird die Zugabe einer geringen Menge Wasser bevorzugt, um ein einheitliches flüssiges Bakterizid zu erhalten.

Das Bakterizid gemäß der Erfindung wird üblicherweise als Lösung in Wasser verwendet. Trotz der Tatsache, daß das Bakterizid die aktiven Bestandteile in sehr niedrigen Konzentrationen enthält, zeigt es bessere bakterizide Effekte als die getrennt verwendeten Einzelbestandteile. Diese wirken also synergistisch zusammen.

Der pH-Wert der wäßrigen Lösung des Bakterizids gemäß der Erfindung beträgt vorzugsweise nicht mehr als 4,0.

Das Bakterizid gemäß der Erfindung weist einen Gehalt an Ethanol, einer organischen Säure und Phosphorsäure auf. Die Mengen betragen 98,0% bis 2,3% (G/V) Ethanol, 96,7 bis 1,0% (G/V) der organischen Säure und 96,7 bis 1,0% (G/V) Phosphorsäure. Oblicherweise wird dieses Bakterizid in Form einer wäßrigen Lösung verwendet, worin die Konzentration an Äthylalkohol 18,6 bis 2,3%, vorzugsweise 14 bis 2,3% (G/V), die Konzentration der organischen Säure 31 bis 1,0% (G/V), vorzugsweise 13,0 bis 1,0% (G/V), und die Konzentration der Phosphorsäure 10 bis 1,0% (G/V) betragen.

Die Anteile und wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten in den vorstehend angegebenen Bakteriziden sind lediglich Beispiele, mittels derer die Sterilisation innerhalb 30 Sekunden bewirkt werden kann. Sie können in geeigneter Weise in Abhängigkeit von der Art der zu sterilisierenden Nahrungsmittel, der Kontaktzeit, dem Kontaktierverfahren und dgl. geändert werden.

Zur Sterilisierung wird eine wäßrige Lösung des Bakterizids gemäß der Erfindung mit dem Nahrungsmittel oder der Nahrungsmittelverarbeitungsmaschine oder dem -gerät kontaktiert.

Beispiele für Nahrungsmittel, die in geeigneter Weise nach dem erfundungsgemäßen Verfahren sterilisiert werden können, umfassen Nahrungsmittel aus dem Meer und Fleischprodukte, wie Fischpasten, Soßen, Schinken und Speck, pflanzliche Produkte, insbesondere Rohkost, wie Gurken, Tomaten, Kohl, Zwiebeln, Salat und Sellerie, verschiedene Arten von Nudeln, Spaghetti, Makaroni, Fleisch, Hühner, Hühnereier und halb-getrocknete oder getrocknete Produkte von Nahrungsmitteln aus dem Meer und Fleisch.

Beispiele für Nahrungsmittelverarbeitungsmaschinen und -geräte umfassen Kochplatten, Küchenmesser, Nahrungsmittelbehälter, Reinigungstücher und verschiedene in Nahrungsmittelfabriken verwendete Vorrichtungen, wie Rührwerke, Mischer, Homogenisatoren, automatische Schneidgeräte, Förderbehälter und Verpackungen.

Das Aufbringen des Bakterizids kann beispielsweise durch Eintauchen, Aufsprühen und Abwischen erreicht werden.

Da das Bakterizid gemäß der Erfindung eine hohe Bakterizidaktivität bei niedrigen Konzentrationen besitzt, kann die Sterilisierung im allgemeinen erzielt werden, indem die Einwirkungszeit weniger als 30 s beträgt. Ein längeres Kontaktieren verringert den Geschmack und die Qualität der Nahrungsmittel nicht merklich und gibt auch keinen Anlaß zu Sicherheitsproblemen. Schädliche am Personal und den Köchen haftende Bakterien können getötet werden, wenn diese Personen ihre Hände in eine wäßrige Lösung des Bakterizids gemäß der Erfindung tauchen oder ihre Hände mit einer mit der Bakterizidlösung imprägnierten Watte oder Gaze abwischen.

Die Anwendung des Bakterizids gemäß der Erfindung in dieser Weise verhindert eine Nahrungsmittelvergiftung und erhöht die Konservierung der verarbeiteten Nahrungsmittel, wobei ihre Fäulnis während eines langen Zeitraums gehemmt wird.

Das folgende Versuchsbeispiel und die Beispiele erläutern die Erfindung.

Im Beispiel 1 wurden die wirksamen Kombinationen der bakteriziden Komponenten *in vitro* unter Anwendung von *Escherichia coli* (NIH-JC-2) geprüft. Dieser Mikroorganismus ist das wichtigste Bakterium zur Anzeige einer Nahrungsmittelverschmutzung.

In den Beispielen 2 bis 8 wurden Bakterizide auf Nahrungsmittel angewandt.

Sämtliche Przentsätze in diesen Beispielen sind in Prozent (Gewicht/Volumen) angegeben.

## Beispiel 1

Drei Gemische mit den nachstehenden Zusammensetzungen wurden hergestellt und auf ihre bakterizide Wirksamkeit wie folgt untersucht.

## 5 Gemisch A

Äthylalkohol	87,0%
Milchsäure	8,7%
10 Phosphorsäure	4,3%
insgesamt	100%

## 15 Gemisch B

Äthylalkohol	61,7%
Milchsäure	37,0%
Phosphorsäure	1,3%
insgesamt	100%

## 20 Gemisch C

Äthylalkohol	57,0%
Milchsäure	61,7%
Phosphorsäure	1,3%
insgesamt	100%

Escherichia coli (NIH-JC-2) wurde in Gehirn-Herz-Infusionsbrühe (BHI) inkuliert und bei 37°C während 24 Stunden kultiviert. Die Kulturbrühe wurde auf  $1/10$  mit sterilisierter physiologischer Salzlösung verdünnt. Die erhaltene Escherichia-coli-Suspension wurde als Probe verwendet.

30 1 ml der Bakteriensuspension wurde jeweils zu 9 ml einer Testlösung gegeben, welche durch Zusatz von physiologischer Salzlösung zu jedem der vorgenannten Gemische A, B und C hergestellt worden war, so daß die in der Tabelle I angegebenen Konzentrationen dieser Gemische eingestellt wurden. Diese Suspension und die Lösung wurden unmittelbar vermischt und bei 20°C gehalten. Nach einer Kontaktzeit von 30 s wurde mittels einer Platinsschleife eine Probe aus dem Gemisch in eine frische BHI-Brühe inkuliert und bei 37°C während 48 h 35 kultiviert. Das Wachstum der Bakterien in der Kulturbrühe wurde mit dem unbewaffneten Auge beobachtet. Falls kein Wachstum des Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (–) bewertet, was bedeutet, daß eine vollständige Sterilisierung möglich war, und wenn ein Wachstum des Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (+) bewertet, was bedeutet, daß eine Sterilisierung unmöglich war. Die Konzentrationen der Stoffe, die zur vollständigen Sterilisierung erforderlich wären, wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I 40 enthalten.

45

50

55

60

65

Tabelle I

Bakterizid	Konzentration (%)	Konzentration der Bestandteile in der wäßrigen Lösung (%)			Kontaktzeit				5
		Äthylalkohol	Milchsäure	Phosphorsäure	30 s	1 min	5 min	10 min	
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	-	-	-	-	10
	7	6,09	0,609	0,301	-	-	-	-	
	5	4,35	0,435	0,215	+	+	+	-	
	3	2,61	0,261	0,129	+	+	+	-	
	1	0,87	0,087	0,043	+	+	+	+	
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	-	-	-	-	15
	7	4,32	2,59	0,091	-	-	-	-	
	5	3,09	1,85	0,065	-	-	-	-	
	3	1,85	1,11	0,039	+	+	+	-	
	1	0,617	0,370	0,013	+	+	+	+	
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	-	-	-	-	25
	7	2,59	4,319	0,091	-	-	-	-	
	5	1,85	3,085	0,065	-	-	-	-	
	3	1,11	1,851	0,039	+	+	+	-	
	1	0,370	0,617	0,013	+	+	+	+	
Milchsäure	20				+	+	+	+	30
Phosphorsäure	20				+	+	+	+	
Äthylalkohol	40				-	-	-	-	35
	35				+	+	+	+	
	30				+	+	+	+	
	20				+	+	+	+	
Kein Zusatz	0				+	+	+	+	

Wie aus Tabelle I ersichtlich, war der Bakterizideffekt am stärksten mit der Mischung C und weniger stark mit der Mischung A, während das Gemisch B dazwischen lag. Jedes der Gemische zeigte einen Bakterizideffekt, wenn die Konzentrationen an Äthylalkohol, Milchsäure und Phosphorsäure weit kleiner waren als die wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten bei Einzelverwendung. Somit ergab sich ein markanter synergistischer Effekt.

## Beispiel 2.

Die bakterizide Wirkung der in der Tabelle II aufgeführten Stoffe auf Bakterien an Krabben-schenkelartigem Fischkuchen (Kamaboko-ähnliches Produkt), dessen Infektion durch Coli-Bakterien besonders gut feststellbar ist, wurde untersucht.

Gefrorener Alaska-Schellfisch	1 kg
Salz	30 g
L-Glutaminsäure	100 g
Krebsaroma	5 g
Kartoffelstärke	50 g
Eiswasser	300 g
Insgesamt	1485 g

Ein zerschnitzeltes Fleisch der vorstehenden Zubereitung wurde zu einem Block mit einem Gewicht von etwa 1 kg geformt und an einer Platte befestigt. Das Produkt wurde bei 40°C während 1 h gehalten, und seine Oberfläche wurde mit natürlichem roten Farbstoff gefärbt. Das Produkt wurde bei 90°C während 1 h dampfbehandelt und gekühlt.

Die Platte wurde von dem erhaltenen Produkt entfernt und während 10 s in eine Suspension von *Escherichia coli* (NIH-JC-2) getaucht, so daß die Bakterien vollständig anhafteten. Der verunreinigte Block wurde dann während 30 s in eine wäßrige Lösung der Gemische A, B und C in den in Tabelle II angegebenen Konzentrationen eingetaucht. Unmittelbar anschließend wurde er entnommen. Die Standardplattenzählung wurde nach einem üblichen Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Standardagar-Kulturmediums durchge-

führt. Die Anzahl der Organismen der Coliform wurde nach dem Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Desoxycholat-Agarkulturmediums ermittelt. Zum Vergleich wurde die Anzahl der Bakterien in der gleichen Weise unmittelbar nach dem Eintauchen des Blocks in die Bakteriensuspension oder nach weiterem Eintauchen in Wasserstoffperoxidlösung oder Äthylalkohollösung bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigen, daß das bakterizide Mittel gemäß der Erfindung eine vollständige Sterilisierung bei einer äußerst niedrigen Konzentration bewirkt, die  $1/_{10}$  bis  $1/_{14}$  der wirksamen Konzentration von Äthylalkohol allein beträgt. Die Konzentration der notwendigen Konzentration des Äthylalkohols in dem Gemisch war weit niedriger und beträgt etwa  $1/_{11}$  bis  $1/_{18}$  der bei alleiniger Verwendung von Äthylalkohol erforderlichen Konzentration. Das gleiche läßt sich hinsichtlich der weiteren Komponenten feststellen. Dies bedeutet, daß die Kombination der Komponenten gemäß der Erfindung einen markanten synergistischen Effekt ergibt und daß deshalb gleichzeitig die üblichen Probleme der Beeinträchtigung der Qualität der Nahrungsmittel, der Arbeitsplätze und die Sicherheit gelöst werden.

15 Tabelle II

Bakterizid	Konzentration des Bakterizids (%)	Konzentrationen (%)			Nach der Eintauchbehandlung Standard-Plattenzählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/g)
		Äthyl-alkohol	Milch-säure	Phosphor-säure		
Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufringen der Bakterien)					$9,9 \times 10^4$	$1,3 \times 10^3$
Destilliertes Wasser					$3,0 \times 10^3$	$2,1 \times 10^2$
Wasserstoffperoxid	0,05				$2,1 \times 10^3$	$1,1 \times 10^2$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0	0
	7	6,09	0,609	0,301	0	0
	5	4,35	0,435	0,215	$9,2 \times 10^2$	$6,3 \times 10$
	3	2,61	0,261	0,129	$2,5 \times 10^3$	$1,80 \times 10^2$
	1	0,87	0,087	0,043	$2,7 \times 10^3$	$1,90 \times 10^2$
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0
	7	4,32	2,59	0,091	0	0
	5	3,085	1,85	0,065	0	0
	3	1,851	1,11	0,039	$8,1 \times 10^2$	$5,2 \times 10$
	1	0,617	0,370	0,013	$2,6 \times 10^3$	$2,11 \times 10^2$
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0	0
	7	2,59	4,319	0,091	0	0
	5	1,85	3,085	0,065	0	0
	3	1,11	1,851	0,039	$2,5 \times 10^2$	$6,1 \times 10$
	1	0,370	0,617	0,013	$2,7 \times 10^2$	$1,75 \times 10^2$
Äthylalkohol	70				0	0
	60				$2,5 \times 10^3$	$1,5 \times 10^2$

Um den Einfluß des bakteriziden Mittels gemäß der Erfindung auf den Geschmack der Nahrungsmittel zu untersuchen, wurde das in vorstehender Weise hergestellte Pasteinprodukt von der Platte entfernt und unmittelbar dann während 30 s in eine wäßrige Lösung jeder der verschiedenen Bakterizide eingetaucht. Es wurde dann einem organoleptischen Test durch zehn Personen auf ungewöhnlichen Geschmack oder ungewöhnlichen Geruch unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

Es ist aus Tabelle III ersichtlich, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung keinen Effekt auf den Geschmack von Nahrungsmitteln zeigen, wenn ihre Konzentrationen nicht mehr als 30% betragen. Da eine Konzentration von 30% weit höher als die aus Tabelle II ersichtlichen wirksamen Konzentrationen liegt, ist klar ersichtlich, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung ohne irgendeinen schädlichen Effekt auf den Geschmack der Nahrungsmittel verwendet werden können.

Tabelle III

Bakterizid	Konzentration des Bakterizids (%)	Anzahl der Personen, die einen ungewöhnlichen Geschmack oder einen ungewöhnlichen Geruch des Fischproduktes feststellten (insgesamt 10 Personen)	
Destilliertes Wasser	—	0	10
Wasserstoffperoxid	0,05	0	
Gemisch A	40	4	
	30	0	
Gemisch B	40	5	15
	30	0	
Gemisch C	40	8	
	30	0	
Äthylalkohol	70	10	20
	60	8	

## Beispiel 3

In diesem Beispiel wurden die bakteriziden Effekte jeder der in den Tabellen IV und V aufgeführten Stoffe auf Zwiebeln (etwa 100 g) und Gurken (etwa 100 g), deren Infektion durch schädliche Bakterien am stärksten unter den genießbaren pflanzlichen Produkten ist, in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen IV und V aufgeführt.

Die Gurken wurden einem organischen Test in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI enthalten.

Tabelle IV

Bakterizid	Konzen- tration des Bakterizids (%)	Konzentrationen (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl- alkohol	Milch- säure	Standard- platten- zählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/g)
Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien)	—			$5,3 \times 10^6$	$1,7 \times 10^4$
Blanchierung*)	—			$2,5 \times 10^2$	0
Destilliertes Wasser	—			$2,25 \times 10^6$	$8,4 \times 10^4$
Wasserstoffperoxid	0,02			$3,3 \times 10^6$	$3,0 \times 10^2$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0
	7	6,09	0,609	0,301	$4,4 \times 10^4$
	5	4,35	0,435	0,215	$2,5 \times 10^6$
	3	2,61	0,261	0,129	$2,11 \times 10^6$
	1	0,87	0,087	0,043	$2,80 \times 10^6$
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0
	7	4,319	2,59	0,091	0
	5	3,085	1,85	0,065	0
	3	1,851	1,11	0,039	$2,30 \times 10^3$
	1	0,677	0,370	0,013	$2,18 \times 10^6$
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0
	7	2,59	4,319	0,091	0
	5	1,85	3,085	0,065	0
	3	1,11	1,851	0,039	$5,1 \times 10^3$
	1	0,370	0,617	0,013	$2,12 \times 10^6$
Äthylalkohol	70			$3,8 \times 10^3$	$1,3 \times 10^2$

\*) Eingetaucht in warmes Wasser bei 80°C während 30 s.

Tabelle V

Bakterizid	Konzen- tration des Bakterizids (%)	Konzentrationen (%)		Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl- alkohol	Milch- säure	Standard- platten- zählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/g)
Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien)				$7,9 \times 10^5$	$2,4 \times 10^4$
Blanchierung*)				0	0
Destilliertes Wasser				$1,45 \times 10^3$	$4,1 \times 10^3$
Wasserstoffperoxid		0,02		$3,9 \times 10^4$	$9,2 \times 10^3$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0
	7	6,09	0,609	0,301	0
	5	4,35	0,435	0,215	$5,3 \times 10^3$
	3	2,61	0,261	0,129	$8,9 \times 10^4$
	1	0,87	0,087	0,043	$1,29 \times 10^5$
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0
	7	4,319	2,59	0,091	0
	5	3,085	1,85	0,065	0
	3	1,831	1,11	0,039	$6,9 \times 10^2$
	1	0,617	0,370	0,013	$7,2 \times 10^4$
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0
	7	2,59	4,319	0,091	0
	5	1,85	3,085	0,065	0
	3	1,11	1,831	0,039	$7,3 \times 10^4$
	1	0,370	0,617	0,013	$1,32 \times 10^5$
Äthylalkohol	70			$8,8 \times 10^3$	$9,0 \times 10^2$

\*) Eingetaucht in warmes Wasser bei 80°C während 30 s.

Tabelle VI

Bakterizid	Konzentration (%)	Anzahl der Personen, die einen ungewöhnlichen Geschmack oder ungewöhnlichen Geruch der Gurken feststellten (insgesamt 10 Personen)
Blanchierung		5
Destilliertes Wasser	—	0
Wasserstoffperoxid	0,05	0
Gemisch A	40	4
	30	0
Gemisch B	40	6
	30	0
Gemisch C	40	9
	30	1
	20	0
Äthylalkohol	70	10
	60	9

## Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde das in Beispiel 1 beschriebene Gemisch B angewandt, um an pflanzlichen Produkten anhaftende Bakterien zu töten.

5 Zu Vierteln geschnittene Gurken und Kohl wurden mit Wasser gewaschen und in die in Tabelle VII aufgeführten Bakterizide eingetaucht. Die Anzahl der Bakterien wurde nach dem üblichen Plattenverdünnungsverfahren in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII enthalten.

Tabelle VII

10	Pflanzliches Produkt	Bakterizid	Konzentration des Bakterizids	Eintauchzeit	Nach der Eintauchbehandlung	Anzahl der Organismen der Coliform
15			(%)	(min)	Standardplattenzählung (Zellen/g)	(Zellen/g)
20	Gurken*)	Lediglich mit Wasser gewaschen			$4,0 \times 10^6$	$1,56 \times 10^3$
25		Gemisch B	2%	10	$3,9 \times 10^5$	0
				20	$7,2 \times 10^4$	0
				30	$5,4 \times 10^4$	0
30		Natriumhypochlorit (als verfügbares Cl)	1%	30	$2,4 \times 10^4$	0
35	Kohl*)	Lediglich mit Wasser gewaschen	200 ppm	30	$2,4 \times 10^5$	$8,5 \times 10^2$
40		Gemisch B			$3,1 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$
45			1,0%	30	$7,9 \times 10^5$	0
50			0,7%	30	$3,2 \times 10^2$	0
			0,5%	30	$2,8 \times 10^2$	$5,0 \times 10^1$

\*) Die Gurke wurde an der Oberfläche geschlitzt; der Kohl war eine Probe, die wahllos aus zahlreichen Kohlköpfen gewählt wurde. Die Anzahl der Bakterien je Gramm wurde unter Anwendung von jeweils 10 g dieser Proben ermittelt.

## Beispiel 5

40 Die Wirkung der in Tabelle VIII aufgeführten Bakterizide auf an der Oberfläche von Brathähnchen anhaftende Bakterien wurde untersucht. Der Test wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, wozu einem Huhn 51 g Fleisch nahe des Flügels entnommen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII aufgeführt und belegen die hohe Qualität der Bakterizide gemäß der Erfindung.

45 Wenn der vorstehende Test mit der Ausnahme wiederholt wurde, daß das gesamte Fleisch eines Huhnes verwendet wurde, wurden keine Bakterien (allgemeine Bakterien und Organismen der Coliform) festgestellt, wenn das Gemisch A in einer Menge von 5%, das Gemisch B in einer Menge von 3% und das Gemisch C in einer Menge von 3% verwendet wurden. Bei niedrigeren Konzentrationen als in der Tabelle VIII aufgeführt, wurde eine vollständige Sterilisierung erhalten.

50 Durch die gleichen Tests wurde festgestellt, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung in gleicher Weise wirksam für Ochsenfleisch, Schweinefleisch und frische Meerestiere sind.

55

60

65

Tabelle VIII

Bakterizid	Konzentration des Bakterizids (%)	Konzentration der Bestandteile			Nach der Eintauchbehandlung	
		Äthyl-alkohol	Milch-säure	Phosphor-säure	Standard-platten-zählung (Zellen/ $10 \times 10 \text{ cm}^2$ )	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/ $10 \times 10 \text{ cm}^2$ )
Nicht-behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien)	-				$6,3 \times 10^6$	$3,8 \times 10^4$
Destilliertes Wasser	-				$4,2 \times 10^6$	$3,5 \times 10^4$
Natriumhypochlorit	0,02				$3,7 \times 10^6$	$3,9 \times 10^4$
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0	0
	7	6,09	0,609	0,301	0	0
	5	4,35	0,435	0,215	$3,9 \times 10^5$	$8,7 \times 10^2$
	3	2,61	0,261	0,129	$3,8 \times 10^6$	$2,9 \times 10^4$
	1	0,87	0,087	0,043	$4,1 \times 10^6$	$3,7 \times 10^4$
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0
	7	4,319	2,59	0,091	0	0
	5	3,085	1,85	0,065	0	0
	3	1,851	1,11	0,039	$5,1 \times 10^4$	$7,8 \times 10^2$
	1	0,617	0,370	0,016	$3,9 \times 10^6$	$2,9 \times 10^4$
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0	0
	7	2,59	4,319	0,091	0	0
	5	1,85	3,085	0,065	0	0
	3	1,11	1,851	0,039	$4,8 \times 10^4$	$6,7 \times 10^2$
	1	0,370	0,617	0,013	$3,7 \times 10^6$	$3,2 \times 10^4$
Äthylalkohol	70				$9,8 \times 10^5$	$2,9 \times 10^4$

## Beispiel 6

Die Wirkung der in Tabelle IX aufgeführten Bakterizide wurden mit Hühnereiern getestet.

Escherichia coli wurde auf etwa 67 g Eier in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gebracht, und die Eier wurden dann während 30 s in eine wässrige Lösung des Bakterizids eingetaucht. Dann wurden die Oberflächen der Eier abgewischt und die Standardplattenzählung und die Anzahl der Organismen der Coliform wurden ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IX enthalten.

Es ist aus Tabelle IX ersichtlich, daß die Bakterizide gemäß der Erfindung bei Eiern sehr wirksam sind.

Tabelle IX

5	Bakterizid	Konzentration des Bakterizids (%)	Konzentration der Bestandteile (%)			Nach der Eintauchbehandlung	
			Äthyl-alkohol	Milch-säure	Phosphor-säure	Standard-platten-zählung (Zellen/10 x 10 cm <sup>2</sup> )	Anzahl der Organismen der Coliform (Zellen/10 x 10 cm <sup>2</sup> )
10	Nicht behandelt (unmittelbar nach dem Aufbringen der Bakterien)	—				5,5 x 10 <sup>4</sup>	7,5 x 10 <sup>2</sup>
15	Destilliertes Wasser	—				2,8 x 10 <sup>4</sup>	5,8 x 10 <sup>2</sup>
	Natriumhypochlorit	0,02				8,1 x 10 <sup>3</sup>	4,1 x 10 <sup>2</sup>
20	Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0	0
		7	6,09	0,609	0,301	0	0
		5	4,35	0,435	0,215	2,7 x 10 <sup>3</sup>	9,8 x 10
		3	2,61	0,261	0,129	2,5 x 10 <sup>4</sup>	5,3 x 10 <sup>2</sup>
		1	0,87	0,087	0,043	2,5 x 10 <sup>4</sup>	5,2 x 10 <sup>2</sup>
25	Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0
		7	4,319	2,59	0,091	0	0
		5	3,085	1,85	0,065	0	0
		3	1,851	1,11	0,039	5,1 x 10 <sup>3</sup>	9,7 x 10
		1	0,617	0,370	0,013	3,1 x 10 <sup>4</sup>	4,9 x 10 <sup>2</sup>
30	Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0	0
		7	2,59	4,319	0,091	0	0
		5	1,85	3,085	0,065	0	0
		3	1,11	1,851	0,039	4,8 x 10 <sup>3</sup>	5,8 x 10
35	Äthylalkohol	1	0,370	0,617	0,013	8,0 x 10 <sup>4</sup>	4,2 x 10 <sup>2</sup>
		70				3,9 x 10 <sup>3</sup>	5,1 x 10

## Beispiel 7

40 In diesem Beispiel wurde die Wirksamkeit der in Tabelle X aufgeführten Bakterizide auf an der Oberfläche von Schinken anhaftende Bakterien getestet.

1,5% Salz, 120 ppm Natriumnitrit, 550 ppm Natriumerythorbat und 0,3% Natriumtripolyphosphat wurden einheitlich in etwa 2 kg Fleisch aus dem Schinkenteil eines Hausschweines injiziert. Das Fleisch wurde dann gerieben und geknetet, mit einem Baumwolltuch umwickelt und mit einem Faden verschnürt. Es wurde dann bei 40°C während 3 h getrocknet und bei 57°C während 4 h geräuchert, um den Schinken zu bilden. Der Schinken wurde bei 0°C über Nacht gelagert und als Testprobe verwendet.

45 Eine vorkultivierte Suspension von *Escherichia coli* und *Lactobacillus vulgaricus* wurden in physiologischer Salzlösung zur Herstellung einer Bakteriensuspension suspendiert.

50 Die Schinkenprobe wurde in Blöcke jeweils mit dem Gewicht von etwa 200 g geschnitten. Die Blöcke wurden während 5 s in die Bakteriensuspension eingetaucht, so daß die Bakterien an der Oberfläche der Blöcke anhafteten. Die Blöcke wurden dann in jede der in Tabelle X aufgeführte Bakterizillösung während eines bestimmten Zeitraumes eingetaucht und dann entnommen. Dann wurde der Oberflächenteil jedes Blockes aseptisch abgeschnitten und homogenisiert. Die Anzahl der Bakterien wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle X enthalten.

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

DE 3138277 A1

A01N 31/02

A 01 N 37/00  
A 01 N 59/26  
A 01 N 59/00

P 31 38 277.0-41 A 23 L 3/34  
25. 9. 81 A 61 L 2/18  
15. 4. 82

Behördeneigentum

⑩ Unionspriorität: ⑪ ⑫ ⑬ ⑭

26.09.80 JP P133062-80

⑯ Erfinder:

Ueno, Ryuzo, Nishinomiya, Hyogo, JP; Kanayama, Tatsuo,  
Takarazuka, Hyogo, JP; Fujita, Yatsuka; Yamamoto,  
Munemitsu, Nishinomiya, Hyogo, JP

⑪ Anmelder:

Kabushiki Kaisha Ueno Seiyaku Oyo Kenkyujo, Osaka, JP

⑯ Vertreter:

Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C.,  
Dipl.-Ing., 8000 München; Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.,  
2000 Hamburg

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑮ Flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte

Es wird ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und  
Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte vorge-  
schlagen, welches als aktive Bestandteile Äthylalkohol und  
eine organische Säure oder deren Salze und/oder eine  
anorganische Säure oder deren Salze enthält. (3138 277)

DE 3138277 A1

DE 3138277 A1

WILGAND NIEMANN  
KOHLER GERNHARDT GLAESER

3138277

PATENTANWÄLTE  
European Patent Attorneys

MÜNCHEN  
DR. E. WIEGAND  
(1932-1980)  
DR. M. KOHLER  
Dipl.-Ing. C. GERNHARDT

HAMBURG  
Dipl.-Ing. J. GLAESER

Dipl.-Ing. W. NIEMANN  
OF COUNSEL

TELEFON: 089-5554761  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2  
HERZOG-WILHELM-STR. 16

W. 44051/81 - Ko/Ne

Patentansprüche

1. Flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte, dadurch gekennzeichnet, dass das Bakterizid als aktive Bestandteile Aethylalkohol und/oder eine organische Säure oder ein Salz hiervon und/oder eine anorganische Säure oder ein Salz hiervon enthält.
2. Bakterizid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Bestandteile Aethylalkohol, eine organische Säure oder ihr Salz und eine anorganische Säure oder ihr Salz enthält.
3. Bakterizid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Aethylalkohol und die organische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthält.
4. Bakterizid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Aethylalkohol und die anorganische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthält.
5. Bakterizid nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure aus Milchsäure,

Essigsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinäure, Fumarsäure und/oder Phytinsäure besteht und das organische Säuresalz aus den Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalzen dieser organischen Säuren besteht.

6. Bakterizid nach Anspruch 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Säure aus Phosphorsäure, kondensierter Phosphorsäure (saurer Pyrophosphorsäure, Hexametaphosphorsäure, Ultraphosphorsäure und dgl.), Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure besteht, und das anorganische Säuresalz aus den Natrium-, Kalium-, Calcium- und/oder Magnesiumsalzen dieser anorganischen Säuren besteht.

15 7. Bakterizid nach Anspruch 1, 2, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass es 99,9 bis 2,0 % (Gewicht/Volumen) an Athylalkohol und 0,1 bis 98,0 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes und/oder der anorganischen Säure oder ihres Salzes enthält.

20 8. Bakterizid nach Anspruch 1, 2, 5, 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass es 98,0 bis 2,3 % (G/V) an Athylalkohol, 1,0 bis 96,7 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes und 1,0 bis 96,7 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres Salzes enthält.

25 9. Bakterizid nach Anspruch 1, 2, 5, 6, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure aus 30 Milchsäure und die anorganische Säure aus Phosphorsäure besteht.

10. Bakterizid nach Anspruch 1, 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass es 99,4 bis 20 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,6 bis 80 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes enthält.

5

11. Bakterizid nach Anspruch 1, 3, 5 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Säure aus Milchsäure, Essigsäure oder Phytinsäure besteht.

10

12. Bakterizid nach Anspruch 1, 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es 99,9 bis 20 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,1 bis 80 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres Salzes enthält.

15

13. Bakterizid nach Anspruch 1, 4, 6 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Säure aus Phosphorsäure, Ultraphosphorsäure oder Salpetersäure besteht.

20

14. Verfahren zur Sterilisierung von Nahrungsmitteln oder Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte, dadurch gekennzeichnet, dass ein flüssiges Bakterizid, welches Äthylalkohol, eine organische Säure und/oder ihr Salz und/oder eine anorganische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthält, in Wasser gelöst wird und die erhaltene wässrige Lösung mit dem Nahrungsmittel oder der Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschine oder -Utensil kontaktiert wird.

25

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Bakterizide, welche Äthylalkohol, die organische Säure oder ihr Salz und die anorganische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthalten, verwendet werden.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein flüssiges Bakterizid, welches Aethyl-alkohol und die organische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthält, verwendet wird.

5.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein flüssiges Bakterizid, welches Aethyl-alkohol und die anorganische Säure oder ihr Salz als aktive Bestandteile enthält, verwendet wird.

10

18. Verfahren nach Anspruch 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Säure Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure 15 und/oder Phytinsäure und als ihre Salze die Natrium-, Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalze dieser organischen Säuren verwendet werden.

19. Verfahren nach Anspruch 14, 15 und 17, da-  
20 durch gekennzeichnet, dass als anorganische Säure Phosphorsäure, saure Pyrophosphorsäure, Hexametaphosphorsäure, Ultraphosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und/oder Salpetersäure und als ihre Salze die Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalze dieser anorgani-  
25 schen Säuren verwendet werden.

20. Verfahren nach Anspruch 14, 15, 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung des Bakterizids, welche 0,5 bis 35 % (G/V) an Aethyl-alkohol und 0,005 bis 20 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes und/oder der anorganischen Säure oder ihres Salzes enthält, verwendet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 14, 15, 18, 19 und  
35 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung

des Bakterizids, welche 1 bis 18,6 % (G/V) an Aethyl-  
alkohol, 0,3 bis 31 % (G/V) der organischen Säure oder  
ihres Salzes und 0,03 bis 10 % (G/V) der anorganischen  
Säure oder ihres Salzes enthält, verwendet wird.

5

22. Verfahren nach Anspruch 14, 15, 18, 19, 20  
und 21, dadurch gekennzeichnet, dass als organische  
Säure Milchsäure und als anorganische Säure Phosphor-  
säure verwendet werden.

10

23. Verfahren nach Anspruch 14, 16, 18 und 20,  
dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung des  
Bakterizids, die 5 bis 35 % (G/V) an Aethylalkohol und  
0,5 bis 20 % (G/V) der organischen Säure oder ihres  
15 Salzes enthält, verwendet wird.

24. Verfahren nach Anspruch 14, 17, 19 und 20,  
dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung des  
Bakterizids, die 5 bis 35 % (G/V) an Aethylalkohol und  
20 0,005 bis 20 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres  
Salzes enthält, verwendet wird.

25. Verfahren nach Anspruch 14 bis 24, dadurch  
gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung des Bakterizids,  
25 die einen pH-Wert von nicht mehr als 4,0 besitzt, ver-  
wendet wird.

WIEGAND NIEMANN  
KOHLER GERNHARDT GLAESER

3138277

PATENTANWALTE  
European Patent Attorneys

- 6 -

MÜNCHEN  
DR. E. WIEGAND  
(1932-1989)  
DR. M. KOHLER  
Dipl.-Ing. C. GERNHARDT

HAMBURG  
Dipl.-Ing. J. GLAESER

Dipl.-Ing. W. NIEMANN  
OF COUNSEL

TELEFON: 089-55 54 76 77  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2  
HERZOG-WILHELM-STR. 16

W. 44051/81 - Ko/Ne

25. September 19

Kabushiki Kaisha Ueno  
Seiyaku Oyo Kenkyujo  
Osaka (Japan)

Flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte

- 6 -

- 7 -

Die Erfindung betrifft ein wirksames und sicheres flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte, wobei das Bakterizid eine Kombination von (1) Methylalkohol 5 und (2) einer organischen Säure oder deren Salz und/oder eine anorganische Säure oder deren Salz enthält, sowie ein Verfahren zur Tötung schädlicher Bakterien, die an Nahrungsmitteln und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräten anhaften und eine Nahrungsmittelvergiftung oder -fäulnis verursachen.

Gegenwärtig wird eine Vielzahl von Nahrungsmitteln in grossen Mengen an feststehenden örtlichkeiten verarbeitet und von dort zu den Verbrauchsplätzen transportiert. Infolgedessen verstreicht ein langer Zeitraum während des Transportes der verarbeiteten Nahrungsmittel von den Herstellern bis zu den Verbrauchern und auch, bis die Verbraucher die Nahrungsmittel kochen oder essen. Während dieses Zeitraums treten im allgemeinen 15 verschiedene Probleme auf. Das grösste Problem ist das Auftreten eines Nahrungsmittelvergiftung und -fäulnis auf Grund der Infektion durch Mikroorganismen und grosse Bemühungen wurden unternommen, um dies zu verhindern.

25

Eine Nahrungsmittelvergiftung oder -fäulnis wird hauptsächlich durch bakterielle Infektion der Rohmaterialien und bakterielle Infektion während der Verarbeitung und des Vertriebes verursacht. In dieser Beziehung 30 wird allgemein angenommen, dass Meertierpasten als Nahrungsmittel und Schinken und Würste ein hohes Ausmass an Sicherheit besitzen, da sie einer Wärmebehandlung

während der Verarbeitung unterliegen. Diese Nahrungsmittel sind jedoch für eine sekundäre Verunreinigung während des Zeitraumes zwischen der Wärmebehandlung und der Verpackung anfällig. Um eine Nahrungsmittelvergiftung und -fäulnis dieser Nahrungsmittel zu verhindern, ist es notwendig, die Sekundärverunreinigung zu verhindern.

Salate, chinesische Nahrungsmittel, Hamburger,  
10 Fleischkugeln und dgl. gehören zu denjenigen verarbeiteten Nahrungsmitteln, für die sich in letzter Zeit ein grosser Bedarf auf dem japanischen Markt zeigte, während der Bedarf für Salate, die rohe pflanzliche Stoffe enthalten, besonders hoch ist. Es ist jedoch bekannt, dass die für Salate verwendeten rohen pflanzlichen Stoffe, wie Gurken, Tomaten, Kohl, Chinakohl, Zwiebeln und Sellerie häufig stark durch Nahrungsmittelvergiftende Bakterien und Fäulungsbakterien verunreinigt sind. Gegenwärtig werden die pflanzlichen Stoffe infizierenden schädlichen Bakterien durch das Blanchierverfahren bekämpft. Dieses Verfahren hat jedoch den Fehler, dass es das Eintauchen der pflanzlichen Stoffe in eine bei hoher Temperatur gehaltene Flüssigkeit umfasst, wobei die Zellen der pflanzlichen Stoffe durch Wärme zerstört werden und ihr Geschmack stark beeinflusst wird. Untersuchungen wurden andererseits unternommen, um die verunreinigenden Bakterien durch ein Eintauch- oder Sprühverfahren unter Anwendung von Natriumhypochlorit, Essigsäure und dgl. zu entfernen. Da jedoch die Chemikalien in hoher Konzentration verwendet werden müssen, verursachen sie leicht aufdringliche Gerüche und beeinflussen nachteilig den Geschmack der Nahrungsmittel und die Gesundheit der Verbraucher.

Die Vergiftung des menschlichen Körpers, beispielsweise des Arbeitspersonals und der Köche in Nahrungsverarbeitungsbetrieben, von Nahrungsmitteln aus dem Meer, von Küken, Hühnern, insbesondere gekochte Hühnern, und Hühnereiern durch nahrungsmittelvergiftende Bakterien stellt gleichfalls ein Problem dar. Zur Entfernung dieser Bakterien ist es allgemeine Praxis, das Material mit einer wässrigen Lösung von Natriumhypochlorit in einer Konzentration von weniger als 200 ppm (als verfügbares Cl) zu behandeln, jedoch ist der Effekt dieser Behandlung nicht ausreichend. Wenn das Natriumhypochlorit in einer Konzentration von 200 ppm oder mehr verwendet wird, verbleibt sein Geruch beispielsweise im Hühnerfleisch und dessen Geschmack wird drastisch verschlechtert.

Wasserstoffperoxid hat eine hohe bakterizide Aktivität und wenig schädliche Effekte auf Nahrungsmittel, wenn es in wirksamen Konzentrationen verwendet wird. Da jedoch seine Carcinogenität festgestellt wurde, kann es nicht zur Nahrungsmittelbehandlung verwendet werden. Andererseits ist gut bekannt, dass Äthylalkohol im weiten Umfang als medizinisches Desinfektionsmittel auf Grund seiner hohen Sicherheit und starken antimikrobiellen Aktivität verwendet wird. In einigen Nahrungsverarbeitungsfabriken wurden Untersuchungen unternommen, um die bakterizide Aktivität des Äthylalkohols auszunützen und nahrungsmittelvergiftende und fäulnis-erregende Bakterien von Nahrungsmitteln zu töten und seinen Konservierungseffekt durch direktes Aufsprühen von Äthylalkohol auf die Nahrungsmittel oder direktes Eintauchen derselben in Äthylalkohol zu erhöhen.

- 10 -

Um einen ausreichenden Effekt mit Äthylalkohol allein zu erhalten, muss die Konzentration des Äthylalkohols mindestens 70 % sein. Eine derartig hohe Äthylalkoholkonzentration ergibt einen starken Geruch

5 von Äthylalkohol und verschlechtert markant den Geschmack der Nahrungsmittel. Oder durch den Äthylalkohol werden Proteine degeneriert, so dass die Qualität der Nahrungsmittel verschlechtert wird und eine Verfärbung auftritt. Anorganische Säuren, wie Phosphorsäure,

10 haben einen starken Sterilisiereffekt, jedoch müssen sie für einen ausreichenden Effekt in Konzentrationen von mehr als 30 % verwendet werden. Bei wirksamen Konzentrationen verbleibt die Reizung und der der Phosphorsäure eigene saure Geschmack in den Nahrungsmitteln,

15 so dass die Annehmbarkeit der Nahrungsmittel geschädigt wird. Organische Säuren, wie Milchsäure oder Essigsäure, zeigen auch einen Sterilisiereffekt in hohen Konzentrationen. Auch in diesem Fall verschlechtern die ihnen eigenen Reizgerüche und sehr saurer Geschmack stark

20 den Geschmack der Nahrungsmittel. Hochkonzentrierter Äthylalkohol, anorganische Säuren und organische Säuren sind als Bakterizide für Nahrungsmittel-Verarbeitungs-  
maschinen ungeeignet, da sie gleichfalls nachteilig der Arbeitsumgebung auf Grund der ihnen eigenen Reiz-

25 gerüche beeinflussen.

Unter diesen Umständen ergaben sich bisher keine wirksamen Mittel für die Entfernung und Tötung schädlicher an Nahrungsmitteln, Nahrungsmittel-Verarbeitungs-  
30 maschinen oder -geräten und dgl. anhaftender Mikroorganismen trotz der äussersten Bedeutung der Nahrungsmittelsanierung und der Nahrungsmittelverarbeitung.

- 11 -

Eine Aufgabe der Erfindung besteht deshalb in einem Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte, welches den Geschmack nicht schädigt und die Qualität der Nahrungsmittel nicht zerstört und auch die Nahrungsmittel-Verarbeitungsumgebung nicht schädigt und welches eine sehr niedrige Toxizität und eine hohe Sicherheit besitzt.

Es wurde nun gefunden, dass ein ausgezeichneter synergistisches Bakterizideffekt erhalten werden kann, wenn ein Gemisch aus Äthylalkohol und mindestens einer organischen Säure, anorganischen Säure oder Salzen hiervon verwendet wird und dass die verunreinigenden Bakterien in weit niedrigeren Konzentrationen als im Fall der Einzelverwendung der Komponenten des Gemisches getötet werden.

Gemäss der Erfindung ergibt sich somit ein flüssiges Bakterizid für Nahrungsmittel und Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen oder -geräte, welches als aktive Bestandteile (1) Äthylalkohol und (2) eine organische Säure oder ihr Salz und/oder eine anorganische Säure oder ihr Salz enthält.

Beispiele für organische im Rahmen der Erfindung verwendbare Säuren und ihre Salze umfassen Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure und Phytinsäure und Salze hiervon. Beispiele für anorganische Säuren und ihre Salze umfassen andererseits Phosphorsäure, kondensierte Phosphorsäure, beispielsweise saure Pyrophosphorsäure, Hexametaphosphorsäure, Ultraphosphorsäure und dgl., Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure und ihre Salze.

FDA  
ANOMA

Allgemein besteht das Bakterizid gemäss der Erfindung aus 99,9 bis 2,0 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,1 bis 98,0 % (G/V) mindestens einer Säure oder eines Säuresalzes, obwohl dies in Abhängigkeit von den eingesetzten Arten der Säuren und Salze variiert.

5 zusätzlich zu diesen aktiven Bestandteilen kann das Bakterizid gemäss der Erfindung geringe Mengen an Wasser und mehrwertigen Alkoholen, wie Propylenglykol und Glycerin enthalten. Wenn die Säure oder ihr Salz in Äthylalkohol nicht leicht löslich ist, wird die Zugabe einer geringen Menge Wasser bevorzugt, um ein einheitliches flüssiges Bakterizid zu erhalten.

15 Das Bakterizid gemäss der Erfindung wird üblicherweise als Lösung in Wasser verwendet. Trotz der Tatsache, dass das Bakterizid gemäss der Erfindung die aktiven Bestandteile in sehr niedrigen Konzentrationen enthält, zeigt es bessere bakterizide Effekte als die getrennt verwendeten Einzelbestandteile. Dieser synergistische Effekt zeigt sich aus den nachfolgenden

20 Versuchsbeispielen und Beispielen. Beispielsweise können die Konzentrationen an Äthylalkohol und der Säure oder ihres Salzes, die für die Ausführung der Sterilisierung innerhalb 30 Sekunden unter Anwendung einer wässrigen Lösung erforderlich sind, auf 0,5 bis 35 % (G/V) bzw. 0,005 bis 20 % (G/V) gesenkt werden.

25 30 Der pH-Wert der wässrigen Lösung des Bakterizids gemäss der Erfindung beträgt vorzugsweise nicht mehr als 4,0.

Falls das Bakterizid gemäss der Erfindung aus Äthylalkohol und mindestens einer organischen Säure

C HEAGEN

PG

Glyc.

WELLER LÖSLICH-10

WELLER

DOSIERS  
0,005/OK/  
-20/20%

pH &lt; 4,0

- A3 -

oder einem organischen Salz besteht, enthält es vorzugsweise 99,4 bis 20 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,6 bis 80 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes.

Üblicherweise wird dieses Bakterizid in Form einer 5 wässrigen Lösung verwendet, worin die Konzentration des Äthylalkohols 35 bis 5 %, vorzugsweise 10 bis 5 % (G/V) und die Konzentration der organischen Säure oder ihres Salzes 20 bis 0,5 %, vorzugsweise 10 bis 1 % (G/V) beträgt.

10

Wenn das bakterizide Mittel gemäss der Erfindung aus Äthylalkohol und mindestens einer anorganischen Säure oder einem anorganischen Salz besteht, enthält es vorzugsweise 99,9 bis 20 % (G/V) an Äthylalkohol und 0,1 bis 80 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres Salzes. Üblicherweise wird dieses Bakterizid in 15 Form einer wässrigen Lösung verwendet, worin die Konzentration des Äthylalkohols 35 bis 5 %, vorzugsweise 10 bis 5 % (G/V) und die Konzentration der anorganischen Säure oder ihres Salzes 0,005 bis 20 %, vorzugsweise 20 0,005 bis 10 % (G/V) beträgt.

Wenn das Bakterizid gemäss der Erfindung aus Äthylalkohol mindestens einer organischen Säure oder 25 ihrem Salz und mindestens einer anorganischen Säure oder ihrem Salz besteht, enthält das Bakterizid vorzugsweise 98,0 % bis 2,3 % (G/V) an Alkohol, 96,7 bis 1,0 % (G/V) der organischen Säure oder ihres Salzes und 96,7 bis 1,0 % (G/V) der anorganischen Säure oder ihres Salzes. 30 Üblicherweise wird dieses Bakterizid in Form einer wässrigen Lösung verwendet, worin die Konzentration an Äthylalkohol 18,6 bis 1 %, vorzugsweise 14 bis 1 % (G/V), die Konzentration der organischen Säure oder ihres Salzes 31 bis 0,3 %, vorzugsweise 13,0 bis 0,3 %

- 13 -

- 14 -

(G/V) und die Konzentration der anorganischen Säure oder ihres Salzes 10 bis 0,03 %, vorzugsweise 0,7 bis 0,03 % (G/V) beträgt.

5 Die Anteile und wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten in den vorstehend angegebenen Bakteriziden sind lediglich Beispiele, mittels derer die Sterilisation innerhalb 30 Sekunden bewirkt werden kann. Sie können in geeigneter Weise in Abhängigkeit von der Art 10 der zu sterilisierenden Nahrungsmittel, der Kontaktzeit, dem Kontaktierverfahren und dgl. geändert werden.

Zur Sterilisierung wird eine wässrige Lösung des Bakterizids gemäss der Erfindung mit dem Nahrungsmittel oder der Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschine 15 oder dem -geräte kontaktiert.

Beispiele für Nahrungsmittel, die in geeigneter Weise nach dem erfindungsgemässen Verfahren sterilisiert werden können, umfassen Nahrungsmittel aus dem Meere und Fleischprodukte, wie Fischpasten, Sossen, Schinken und Speck, pflanzliche Produkte, insbesondere 20 roh zu essende, wie z. B. Gurken, Tomaten, Kohl, Zwiebeln, Salat und Sellerie, verschiedene Arten von Nudeln, Spaghetti, Makaroni, Nahrungsmittel aus dem Meer, Fleisch, Hühner, Hühnereier und halb-getrocknete 25 oder getrocknete Produkte von Nahrungsmitteln aus dem Meer und Fleisch.

30 Beispiele für Nahrungsverarbeitungs-Maschinen und -geräte umfassen Kochplatten, Kochmesser, Nahrungsmittelbehälter, Reinigungstücher und verschie-

--14--

- 15 -

dene in Nahrungsmittel-Verarbeitungsfabriken verwendete Vorrichtungen, wie Rührwerke, Mischer, Homogenisatoren, automatische Schneidgeräte, Förderbehälter und Verpackungsbehälter.

5

Die Kontaktierung der Nahrungsmittel oder Nahrungsmittel-Verarbeitungsmaschinen und -geräte mit dem Bakterizid kann beispielsweise durch Ein- tauchen, Aufsprühen, Wischen und dgl. bewirkt werden.

10

Da das Bakterizid gemäss der Erfindung eine hohe Bakterizidaktivität bei niedrigen Konzentrationen besitzt, kann die Sterilisierung im allgemeinen erzielt werden, indem die Kontaktierung weniger als

15 30 Sekunden durchgeführt wird. Ein längeres Kontaktieren verringert den Geschmack und die Qualität der Nahrungsmittel nicht merklich und gibt auch keinen Anlass zu irgendwelches Sicherheitsproblemen. Schädliche an dem Arbeitspersonal und den Köchen anhaftende

20 Bakterien können getötet werden, wenn sie ihre Hände in eine wässrige Lösung des Bakterizids gemäss der Erfindung tauchen oder ihre Hände mit einer mit der Bakterizidlösung imprägnierten Watte oder Gaze wischen.

25 Die Anwendung des Bakterizids gemäss der Erfindung in dieser Weise verhindert eine Nahrungsmittelvergiftung und erhöht die Konservierbarkeit der verarbeiteten Nahrungsmittel, wobei ihre Fäulnis während eines langen Zeitraums gehemmt wird.

30

Die folgenden Versuchsbeispiele und Beispiele erläutern die Erfindung im einzelnen.

Nur  
E. coli

In den Versuchsbeispielen 1 bis 3 wurden die wirksamen Kombinationen der bakteriziden Komponenten in vitro unter Anwendung von Escherichia coli (NIHJ-JC-2) bestimmt, welches ein nahrungsmittelvergiftendes

5 Bakterium ist, das als das wichtigste verschmutzungsanzeigende Bakterium in der Nahrungsmittelsanierung betrachtet wird.

In den Beispielen 1 bis 7 wurden bakterizid wirksame

10 Massen, die auf der Basis der Ergebnisse der Versuchsbeispiele 1 bis 3 hergestellt wurden, für Nahrungsmittel und Nahrungsmittelmaterialien verwendet, um ihre bakteriziden Effekte und bakterienentfernenden Effekte zu bestimmen.

15

Sämtliche Prozentsätze in diesen Beispielen sind in Prozent (Gewicht/Volumen) angegeben.

#### Versuchsbeispiel 1

20

(A). Der folgende Versuch wurde durchgeführt, um den Bakterizideffekt eines Gemisches von Äthylalkohol und einer anorganischen sauren Substanz zu untersuchen:

25

Escherichia coli (NIHJ-JC-2) wurde <sup>in</sup> Gehirn-Herz-Infusionsbrühe (BHI) inkuliert und bei 37°C während 24 Stunden kultiviert. Die Kulturbrühe wurde auf 1/10 mit sterilisierter physiologischer Salzlösung ver-30 dünnnt. Die erhältene Escherichia coli-Suspension wurde als Probe verwendet. Phosphorsäure, saures Natriumpyrophosphat, Natriumhexametaphosphat, Natriumultraphosphat

und Salpetersäure wurden als anorganische saure Substanzen verwendet.

1 ml der Probe-Bakteriensuspension wurde zu 5 9 ml einer chemischen Testlösung zugesetzt, welche durch die Zusatz von physiologischer Salzlösung zu Äthylalkohol und jeder der anorganischen sauren Substanzen hergestellt worden war, so dass die Konzentration dieser Verbindungen 10/9 der in Tabelle I 10 angegebenen Konzentrationen erreichte. Sie wurden unmittelbar vermischt und bei 20° C gehalten. Nach einer Kontaktzeit von 30 Sekunden wurde eine Platinenschleife aus dem Gemisch in eine frische BHI-Brühe inkokuliert und bei 37°C während 48 Stunden kultiviert. Das Wachstum der Bakterien in der Kulturbrühe wurde mit dem unbewaffneten Auge beobachtet. Falls kein Wachstum des Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (-) bewertet, was bedeutet, dass eine vollständige Sterilisierung möglich war, und wenn das Wachstum des Bakteriums festgestellt wurde, wurde das Ergebnis mit (+) bewertet, was bedeutet, dass eine Sterilisierung unmöglich war. Die Konzentrationen der Chemikalien, die zur vollständigen Sterilisierung erforderlich waren, 15 wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle I enthalten. 20 25

(B) Der Bakterizideffekt einer Kombination aus Äthylalkohol und einer organischen Säure wurde in der gleichen Weise wie vorstehend unter (A) untersucht. Die 30 verwendeten organischen Säuren waren Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Gluconsäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure und Phytinsäure. Die bei einer Kontaktzeit von 30 Sekunden erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.



Tabelle II

Art und Konzentration (%) der organischen Säure	Konzentration des Athylalkohols (%)								
	40	35	30	25	20	15	10	5	0
Milch-säure	20	-	-	-	-	-	-	-	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	+
	5	-	-	-	-	-	-	+	+
	3	-	-	-	-	-	-	+	+
	1	-	-	-	-	-	+	+	+
	0,5	-	-	-	-	-	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+
Essig-säure	20	-	-	-	-	-	-	-	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	+
	5	-	-	-	-	-	+	+	+
	3	-	-	-	+	+	+	+	+
	1,5	-	-	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+
Zitronen-säure	20	-	-	-	+	+	+	+	+
	10	-	-	-	+	+	+	+	+
	5	-	-	+	+	+	+	+	+
	3	-	-	+	+	+	+	+	+
	1	-	+	+	+	+	+	+	+
	0,5	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+
Wein-säure	20	-	-	-	+	+	+	+	+
	10	-	-	-	+	+	+	+	+
	5	-	-	+	+	+	+	+	+
	3	-	-	+	+	+	+	+	+
	1	-	-	+	+	+	+	+	+
	0,5	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+

Tabelle II (Fortsetzung)

- 21 -

Die in Tabelle I enthaltenen Ergebnisse zeigen, dass ein markanter synergistischer Effekt bei einer Kombination von Äthylalkohol mit Phosphorsäure erhalten wurde. Es ist auch aus Tabelle II ersichtlich, dass eine 5 Kombination von Äthylalkohol mit Milchsäure oder Essigsäure einen ausgezeichneten synergistischen Effekt ergab.

(C) Da ein starker Effekt bei der Kombination 10 von Äthylalkohol mit Phosphorsäure oder Milchsäure festgestellt wurde, wurde eine Kombination aus Äthylalkohol, Phosphorsäure und Milchsäure auf Bakterizidaktivität in der gleichen Weise wie vorstehend unter 15 (A) untersucht. Die nach einer Kontaktzeit von 30 Sekunden erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

Es ist aus Tabelle III ersichtlich, dass der Effekt der Kombination dieser drei Chemikalien weit 20 stärker als auf Grund der Kombination von Äthylalkohol und Milchsäure oder Phosphorsäure erwartet war.

Die dabei erhaltenen Versuchsergebnisse zeigen, dass, falls Äthylalkohol oder die Säuren einzeln für 25 die Sterilisierung verwendet wurden, die verschiedenen nachteiligen vorstehend aufgeführten Effekte nicht vermieden werden konnten, während bei kombinierter Anwendung von Äthylalkohol und organischer Säure und/oder anorganischer Säure, insbesondere der kombinierten 30 Anwendung von Äthylalkohol, Milchsäure und Phosphorsäure, stark verringerte Konzentrationen der Einzelchemikalien erforderlich waren und eine wirksame Sterilisierung möglich wurde, ohne dass die Probleme von saurem Geschmack, Geruch, Degenerierung und dgl. auftreten.

Tabelle III -22 -

Phos- phor- säure (%)	Milch- säure (%)	Konzentration an Äthylalkohol (%)											
		40	35	30	25	20	15	10	5	3	1	0,5	0
0	20	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	5	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	3	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	1	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0,5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0,1	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	1	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0,5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0,5	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	1	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	0,5	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	0	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1,0	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	1	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	0,5	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	0	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+

Versuchsbeispiel 2

Da Milchsäure und Phosphorsäure saure Substanzen sind, trägt der pH-Wert der Bakterizidlösung, welcher 5 infolge der Anwendung dieser Säuren gesenkt wird, vermutlich ebenfalls zur Bakterizidaktivität der Lösung bei. Um dies zu bestätigen, wurde folgender Versuch durchgeführt.

10 Ein Gemisch aus Äthylalkohol, Phosphorsäure und Milchsäure wurde hergestellt. Die Konzentrationen an Äthylalkohol und Phosphorsäure wurden auf 10 % bzw. 0,1 % eingestellt, während die Konzentration der Milchsäure innerhalb des Bereiches von 3 bis 20 % variiert wurde, 15 wie aus der Tabelle IV ersichtlich. Der pH-Wert des Gemisches wurde auf 5 bis 1 mit 1n-NaOH oder HCl zum Zeitpunkt der Anwendung eingestellt. Der Bakterizideffekt des Gemisches wurde in der gleichen Weise wie in Versuchsbeispiel 1 (A) untersucht. Die Kontaktzeit 20 zwischen der Bakterienprobesuspenison und dem Bakterizidprobegemisch wurde zwischen 30 Sekunden und 10 Minuten variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV enthalten. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein pH-Wert von 4,0 oder darunter günstig ist.

25 Infolgedessen können organische Säuren und anorganische Säuren neben Milchsäure und Phosphorsäure voll den Bakterizideffekt zeigen, wenn sie zusammen mit Äthylalkohol verwendet werden. Beispielsweise ist eine 30 Kombination von Äthylalkohol, Milchsäure und einer weiteren organischen Säure oder einem Salz hiervon, eine Kombination aus Äthylalkohol und Phosphorsäure

und einer weiteren organischen Säure oder einem Salz oder eine Kombination von Athylalkohol, einer weiteren organischen Säure und einem weiteren anorganischen Salz wirksam, wenn eine Lösung 5 dieser Kombination auf nicht mehr als 4,0 ein-  
gestellt wird.

3138277

- 24 -

- 25 -

Tabelle IV

pH-Wert der Lösung wäh- rend des Kon- taktes	Milch- säure (%)	Kontaktzeit			
		30 Sek.	1 Min.	5 Min.	10 Min.
1 und 2	3	-	-	-	-
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	15	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
3	3	-	-	-	-
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	15	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
4	3	+	+	+	-
	5	+	+	-	-
	10	+	-	-	-
	15	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
5	3	+	+	+	+
	5	+	+	+	+
	10	+	+	+	+
	15	+	+	+	-
	20	+	+	+	-

Fussnote: Äthylalkohol 10 %; Phosphorsäure 0,1 %.

- 25 -

- 26 -

Versuchsbeispiel 3

Drei Gemische mit den folgenden Zusammensetzungen wurden auf der Basis der Ergebnisse der Versuchsbeispiele 1 und 2 hergestellt und auf Bakterizideffekt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 (A) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle V enthalten.

Gemisch A

Äthylalkohol	87,0 %
Milchsäure	8,7 %
Phosphorsäure	4,3 %
insgesamt	100 %

Gemisch B

Äthylalkohol	61,7 %
Milchsäure	37,0 %
Phosphorsäure	1,3 %
insgesamt	100 %

Gemisch C

Äthylalkohol	57,0 %
Milchsäure	61,7 %
Phosphorsäure	1,3 %
insgesamt	100 %

Tabelle V

Chemika- lien	Konzen- tration (%)	Konzentration der Bestandteile in der wässrigen Lösung (%)			Kontaktzeit		
		Aethyl- alkohol	Milch- säure	Phosphor- säure	30 Sek.	1 Min.	5 Min.
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	-	-	-
	7	6,09	0,609	0,301	-	-	-
	5	4,35	0,435	0,215	+	+	-
	3	2,61	0,261	0,129	+	+	-
	1	0,87	0,087	0,043	+	+	+
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	-	-	-
	7	4,32	2,59	0,091	-	-	-
	5	3,09	1,85	0,065	-	-	-
	3	1,85	1,11	0,039	+	+	-
	1	0,617	0,370	0,013	+	+	+

Tabelle V (Fortsetzung)

Chemika- lien	Konzen- tration (%)	Konzentration der Bestandteile in der wässrigen Lösung (%)			Kontaktzeit			
		Athyl- alkohol	Milch- säure	Phosphor- säure	30 Sek.	1 Min.	5 Min.	10 Min.
	10	3,70	6,17	0,13	-	-	-	-
	7	2,59	4,319	0,091	-	-	-	-
Gemisch C	5	1,85	3,085	0,065	-	-	-	-
	3	1,11	1,851	0,039	-	-	-	-
	1	0,370	0,617	0,013	+	+	+	-
Milchsäure	20				+	+	+	+
Phosphor- säure	20				+	+	+	+
	40				+	+	+	+
	35				+	+	+	+
Athyl- alkohol	30				+	+	+	+
	20				+	+	+	+
Kein Zusatz	0				+	+	+	+

Wie aus Tabelle V ersichtlich, war der Bakterizideffekt am stärksten mit der Mischung C und weniger stark mit der Mischung A, während das Gemisch B dazwischen lag. Jedes der Gemische zeigte einen

5 Bakterizideffekt, wenn die Konzentrationen an Äthylalkohol, Milchsäure und Phosphorsäure weit kleiner waren als die wirksamen Konzentrationen dieser Komponenten bei Einzelverwendung. Dadurch wurde ein markanter synergistischer Effekt festgestellt.

10

#### Beispiel 1

Die Bakterizideffekte jeder der in Tabelle VI aufgeführten Chemikalien auf an "Krebsschenkel-

15 artigen Fischkuchen (kamaboko-ähnliches Produkt)" anhaftende Bakterien, dessen Infektion durch Bakterien der Coliform besonders bekannt ist, wurden untersucht.

20	Gefrorener Alaska-Schellfisch	1 kg
	Salz	30 g
	L-Glutaminsäure	100 g
	Krebsaroma	5 g
	Kartoffelstärke	50 g
25	Eiswasser	<u>300 g</u>
	Insgesamt	1485 g

Ein zerschnitzeltes Fleisch mit der vorstehenden Masse wurde zu einem Block mit einem Gewicht von 30 etwa 1 kg geformt und an einer Platte befestigt. Das Produkt wurde bei 40°C während 1 Stunde gehalten und seine Oberfläche wurde mit natürlichem roten Farbstoff

gefärbt. Das Produkte wurde bei 90°C während 1 Stunde dampfbehandelt und gekühlt.

Die Platte wurde von dem erhaltenen Produkt entfernt und während 10 Sekunden in eine Suspension von Escherichia coli (NIHJ-JC-2) getaucht, so dass die Bakterien vollständig anhafteten. Der verunreinigte Block wurde dann während 30 Sekunden in eine Wasserlösung aus jedem der Gemische A, B und C in den in 10 Tabelle VI angegebenen Konzentrationen eingetaucht. Unmittelbar anschliessend wurde er entnommen. Die Standardplattenzählung wurde nach einem üblichen Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Standardagar-Kulturmediums durchgeführt. Die Anzahl der Organismen von Coliform wurde nach dem Plattenverdünnungsverfahren unter Anwendung eines Desoxycholat-Agarkulturmediums ermittelt. Zum Vergleich wurde die Anzahl der Bakterien in der gleichen Weise unmittelbar nach dem Eintauchen des Blocks in die 15 20 Bakteriensuspension oder nach weiterer Eintauchung desselben in Wasserstoffperoxidlösung oder Äthylalkohollösung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengefasst.

25 Die Ergebnisse zeigen, dass das bakterizide Mittel gemäss der Erfindung eine vollständige Sterilisierung bei einer äusserst niedrigen Konzentration bewirkt, die 1/10 bis 1/14 der wirksamen Konzentration von Äthylalkohol allein beträgt. Die Konzentration 30 der notwendigen Konzentration des Äthylalkohols in dem Gemisch war weit niedriger und beträgt etwa 1/11 bis 1/38 der bei alleiniger Verwendung von Äthyl-

- 31 -

alkohol erforderlichen Konzentration. Das gleiche lässt sich hinsichtlich der weiteren Komponenten feststellen. Dies bedeutet, dass die Kombination der Chemikalien gemäss der Erfindung einen markanten 5 synergistischen Effekt erbringt und dass deshalb gleichzeitig die üblichen Probleme der Qualität der Nahrungsmittel, der Arbeitsumgebung, der Sicherheit und dgl. gelöst werden.

Tabelle VI (Fischkuchenprodukt)

Chemikalien	Konzentrationen (%)				Nach der Eintauchbehandlung	
	Aethyl-alkohol	Milch-säure	Phos-phorsäure	Standard-Platten-zählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)	
Nicht-behandelt (unmittelbar nach der Anhaftung der Bakterien)					9,9 x 10 <sup>4</sup>	1,3 x 10 <sup>3</sup>
Destilliertes Wasser					3,0 x 10 <sup>3</sup>	2,1 x 10 <sup>2</sup>
Wasserstoffperoxid 0,05					2,1 x 10 <sup>3</sup>	1,1 x 10 <sup>2</sup>
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0	0
	7	6,09	0,609	0,301	0	0
	5	4,35	0,435	0,215	9,2 x 10 <sup>2</sup>	6,3 x 10
	3	2,61	0,261	0,129	2,5 x 10 <sup>3</sup>	1,80 x 10 <sup>2</sup>
	1	0,87	0,087	0,043	2,7 x 10 <sup>3</sup>	1,90 x 10 <sup>2</sup>
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0
	7	4,32	2,59	0,091	0	0
	5	3,085	1,85	0,065	0	0
	3	1,851	1,11	0,039	8,1 x 10 <sup>2</sup>	5,2 x 10
	1	0,617	0,370	0,013	2,6 x 10 <sup>3</sup>	2,11 x 10 <sup>2</sup>

Tabelle VI (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentration der Che- mikalien (%)	Konzentrationen (%)			Standard- Platten- zählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
		Athyl- alkohol	Milch- säure	Phos- phorsäure		
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0	0
	7	2,59	4,319	0,091	0	0
	5	1,85	3,085	0,065	0	0
	3	1,11	1,851	0,039	2,5 x 10 <sup>2</sup>	6,1 x 10
	1	0,370	0,617	0,013	2,7 x 10 <sup>2</sup>	1,75 x 10 <sup>2</sup>
	0	0	0	0	0	0
Athyl- alkohol	70	0	0	0	2,5 x 10 <sup>3</sup>	1,5 x 10 <sup>2</sup>
	60					

- 34 -

Um den Einfluss des bakteriziden Mittels gemäss der Erfindung auf den Geschmack der Nahrungsmittel zu untersuchen, wurde das in vorstehender Weise hergestellte Pastenprodukt von der Platte entfernt und unmittelbar dann während 30 Sekunden in eine wässrige Lösung jeder der verschiedenen Chemikalien eingetaucht. Es wurde dann einem organoleptischen Test durch eine Tafel von zehn Personen auf unüblichen Geschmack oder unüblichen Geruch unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII enthalten.

Es ist aus Tabelle VII ersichtlich, dass die Bakterizide gemäss der Erfindung keinen Effekt auf den Geschmack von Nahrungsmitteln zeigen, wenn ihre Konzentrationen nicht mehr als 30 % betragen. Da die Konzentration von 30 % weit höher als die aus Tabelle VI ersichtlichen wirksamen Konzentrationen liegt, ist klar ersichtlich, dass die Bakterizide gemäss der Erfindung ohne irgendeinen schädlichen Effekt auf den Geschmack der Nahrungsmittel verwendet werden können.

3138277

- 34 -

- 35 -

Tabelle VII (Fischkuchenprodukt)

Chemikalien	Konzen- tration der Che- mikalien (%)	Anzahl der Tafelteilnehmer, die einen unüblichen Ge- schmack oder einen unüblichen Geruch unter 10 Personen feststellten
Destilliertes Wasser	-	0
Wasserstoffper- oxid	0,05	0
Gemisch A	40	4
	30	0
Gemisch B	40	5
	30	0
Gemisch C	40	8
	30	0
Athylalkohol	70	10
	60	8

Beispiel 2

In diesem Beispiel wurden die bakteriziden Effekte jeder der in den Tabellen VIII und IX aufgebührten Chemikalien auf Zwiebeln (etwa 100 g) und Gurken (etwa 100 g), deren Infektion durch schädliche Bakterien am schwersten unter den geniessbaren pflanzlichen Produkten ist, in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen VIII und IX aufgeführt.

- 25 -

- 36 -

Die Gurken wurden einem organoleptischen Test in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle X enthalten.

3138277

Tabelle VIII (Zwiebeln)

Chemikalien	Konzentration der Che- mikalien (%)	Konzentrationen (%)			Nach der Eintauchbehandlung	
		Aethyl- alkohol	Milch- säure	Phos- phorsäure	Standardplat- tenzählung (zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (zellen/g)
Nicht-behan- delt (unmit- telbar nach der Anhaftung der Bakterien)	-	-	-	-	<del>5,3 x 10<sup>6</sup></del>	<del>1,7 x 10<sup>4</sup></del>
Blanchierung (*)	-	-	-	$2,5 \times 10^2$	0	-
Destilliertes Wasser	-	-	-	$2,25 \times 10^6$	$8,4 \times 10^4$	-
Wasserstoff- Peroxid	0,02	-	-	$3,3 \times 10^6$	$3,0 \times 10^2$	-
Gemisch A	10	8,70	0,87	0,43	0	0
	7	6,09	0,609	0,301	$4,4 \times 10^4$	0
	5	4,35	0,435	0,215	$2,5 \times 10^6$	$6,7 \times 10^3$
	3	2,61	0,261	0,129	$2,11 \times 10^6$	$5,4 \times 10^4$
	1	0,87	0,087	0,043	$2,80 \times 10^6$	$6,9 \times 10^4$

~~-36-~~~~-37-~~

Tabelle VIII (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzen- tration der Che- mikalien (%)	Konzentrationen (%)			Nach der Eintauchbehandlung Standardplat- tenzählung (zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (zellen/g)
		Athyl- alkohol	Milch- säure	Phos- phorsäure		
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0
	7	4,319	2,59	0,091	0	0
	5	3,085	1,85	0,065	0	0
	3	1,851	1,11	0,039	2,30 x 10 <sup>3</sup>	5,2 x 10 <sup>3</sup>
	1	0,677	0,370	0,013	2,18 x 10 <sup>6</sup>	6,7 x 10 <sup>4</sup>
	10	3,70	6,17	0,13	0	0
Gemisch C	7	2,59	4,319	0,091	0	0
	5	1,85	3,085	0,065	0	0
	3	1,11	1,851	0,039	5,1 x 10 <sup>3</sup>	5,9 x 10 <sup>2</sup>
	1	0,370	0,617	0,013	2,12 x 10 <sup>6</sup>	8,2 x 10 <sup>4</sup>
	70				3,8 x 10 <sup>3</sup>	1,3 x 10 <sup>2</sup>

(\*) Eingetaucht in warmes Wasser bei 80°C während 30 Sekunden.

Tabelle IX (Gurken)

Chemikalien	Konzentration der Che- mikalien (%)	Konzentrationen (%)			Nach der Eintauchbehandlung Standardplat- tenzählung (zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
		Athyl- alkohol	Milch- säure	Phos- phor- säure		
Nicht-behan- delt (unmit- telbar nach der Anhaftung der Bakterien)					7,9 x 10 <sup>5</sup>	2,4 x 10 <sup>4</sup>
Blanchierung (*)					0	0
Destilliertes Wasser	-				1,45 x 10 <sup>3</sup>	4,1 x 10 <sup>3</sup>
Wasserstoffper- oxid	0,02				3,9 x 10 <sup>4</sup>	9,2 x 10 <sup>3</sup>
Gemisch A						
	10	8,70	0,87	0,43	0	0
	7	6,09	0,609	0,301	0	0
	5	4,35	0,435	0,215	5,3 x 10 <sup>3</sup>	4,6 x 10 <sup>2</sup>
	3	2,61	0,261	0,129	8,9 x 10 <sup>4</sup>	3,9 x 10 <sup>3</sup>
	1	0,87	0,087	0,043	1,29 x 10 <sup>5</sup>	4,0 x 10 <sup>3</sup>

Tabelle IX. (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentrationen (%)				Nach der Eintauchbehandlung	
	Athyl- alkohol	Milch- säure	Phos- phorsäure	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)	Standardplat- tenzählung (Zellen/g)	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/g)
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0
	7	4,319	2,59	0,091	0	0
	5	3,085	1,85	0,065	0	0
	3	1,831	1,11	0,039	6,9 x 10 <sup>3</sup>	2,9 x 10 <sup>2</sup>
	1	0,617	0,370	0,013	7,2 x 10 <sup>4</sup>	3,8 x 10 <sup>3</sup>
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0	0
	7	2,59	4,319	0,091	0	0
	5	1,85	3,085	0,065	0	0
	3	1,11	1,851	0,039	7,3 x 10 <sup>4</sup>	3,7 x 10 <sup>2</sup>
	1	0,370	0,617	0,013	1,32 x 10 <sup>5</sup>	3,7 x 10 <sup>3</sup>
Athylalkohol	70				8,8 x 10 <sup>3</sup>	9,0 x 10 <sup>2</sup>

(\*) Eingetaucht in warmes Wasser von 80°C während 30 Sekunden.

- 40 -

- 41 -

Tabelle X (Gurken)

Chemikalien	Konzen- tration (%)	Anzahl der Tafelteilnehmer, die einen unüblichen Geschmack oder unüblichen Geruch unter 10 Personen feststellten
Blanchierung		5
Destilliertes Wasser	-	0
Wasserstoff- peroxid	0,05	0
	40	4
Gemisch A	30	0
Gemisch B	40	6
	30	0
Gemisch C	40	9
	30	1
	20	0
Athyl- alkohol	70	10
	60	9

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde das in Versuchsbeispiel 3 beschriebene Gemisch B angewandt, um an pflanzlichen Produkten anhaftende Bakterien zu töten.

5 Zu Vierteln geschnittene Gurken und Kohl wurden mit Wasser gewaschen und in jede der in Tabelle XI

3138277

- 41 -

- 42 -

aufgeführten Chemikalien eingetaucht und die Anzahl der Bakterien wurde nach dem üblichen Plattenverdünnungsverfahren in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 untersucht. Die Ergebnisse sind 5 in Tabelle XI enthalten.

Tabelle XI

Pflanzliches produkt	Chemikalien	Konzentra- tion der chemika- lien (%)	Eintauch- zeit (Min.)	Nach der Eintauchbehandlung	
				Standardplat- tenzählung (zellen/g)	Anzahl der Organismen (zellen/g)
Lediglich mit Wasser gewa- schen					
				$4,0 \times 10^6$	$1,56 \times 10^3$
Gurken (*)					
	Gemisch B	2 %	10	$3,9 \times 10^5$	0
			20	$7,2 \times 10^4$	0
			30	$5,4 \times 10^4$	0
		1 %	30	$2,4 \times 10^4$	0
Natriumhypo- chlorit (als verfügbares Cl)					
			200 ppm	$30$	$2,4 \times 10^5$
Lediglich mit Wasser gewa- schen					
Kohl (*)				$3,1 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$
	Gemisch B	1,0 %	30	$7,9 \times 10^5$	0
		0,7 %	30	$3,2 \times 10^2$	0
		0,5 %	30	$2,8 \times 10^2$	$5,0 \times 10^0$

(\*) Die Gurke wurde am Oberflächenteil geschlitzt und der Kohl war eine Probe, die wahllos aus zahlreichen Kohlköpfen gewählt wurde. Die Anzahl der Bakterien je Gramm wurde unter Anwendung von jeweils 10 g dieser Proben ermittelt.

-43-

-44-

Beispiel 4

Die Bakterizideffekte jeder der in Tabelle XII aufgeführten Chemikalien auf an der Oberfläche von 5 Brathühnchen anhaftenden Bakterien wurde untersucht.

Der Test wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei 51 g des nahe der Schwinge eines Huhnes genommenes Fleisch verwendet 10 wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle XII aufgeführt und belegen die markanten Effekte der Bakterizide gemäss der Erfindung.

Wenn der vorstehende Test mit der Ausnahme wieder- 15 holt wurde, dass das Gesamtfleisch eines Huhnes anstelle des Fleisches nahe der Schwinge verwendet wurde, wurden keine Bakterien (allgemeine Bakterien und Organismen der Coliform) festgestellt, wenn das Gemisch A in einer Menge von 5 %, das Ge- 20 misch B in einer Menge von 3 % und das Gemisch C in einer Menge von 3 % verwendet wurden. Bei niedrigeren Konzentrationen als den in Tabelle XII aufgeführten wurde ein Effekt der vollständigen Sterilisierung erhalten.

25

Durch die gleichen Teste wie vorstehend wurde festgestellt, dass die Bakterizide gemäss der Erfin- dung in gleicher Weise wirksam für Ochsenfleisch, Schweinefleisch und frische Meereestiere sind.

Tabelle XII (Hühner)

Chemikalien	Konzentration der Bestandteile			Nach der Eintauchbehandlung
	Athyl-Milch-	Phos-	Anzahl der Organismen	
	alkohol säure	phor-	von Coliform	
	(%)	(%)	(Zellen/10 x 10 cm <sup>2</sup> )	
Nicht-behandelt (unmittelbar nach der Anhaftung der Bakterien)				
Destilliertes Wasser			4,2 x 10 <sup>6</sup>	3,5 x 10 <sup>4</sup>
Natrium-hypochlorit 0,02			3,7 x 10 <sup>6</sup>	3,9 x 10 <sup>4</sup>
Gemisch A	10	8,70	0,43	0
	7	6,09	0,609	0
	5	4,35	0,435	0
	3	2,61	0,261	3,9 x 10 <sup>5</sup>
	1	0,87	0,087	3,8 x 10 <sup>6</sup>
			0,1 x 10 <sup>6</sup>	8,7 x 10 <sup>2</sup>
				2,9 x 10 <sup>4</sup>
				3,7 x 10 <sup>4</sup>

Tabelle XII (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentration der Che- mikalien (%)	Konzentration d. Aethyl- alkohol			Bestandteile Milch- säure Phos- phorsäure	Nach der Eintauchbehandlung	
		6,17	3,70	0,13		Standärdplat- tenzählung (Zellen/10 x 10 cm <sup>2</sup> )	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/10 x 10 cm <sup>2</sup> )
	10					0	0
	7	4,319	2,59	0,091		0	0
Gemisch B	5	3,085	1,85	0,065		0	0
	3	1,851	1,11	0,039	5,1 x 10 <sup>4</sup>		
	1	0,617	0,370	0,016	3,9 x 10 <sup>6</sup>	7,8 x 10 <sup>2</sup>	
						2,9 x 10 <sup>4</sup>	
	10	3,70	6,17	0,13		0	0
	7	2,59	4,319	0,091		0	0
Gemisch C	5	1,85	3,085	0,065		0	0
	3	1,11	1,851	0,039	4,8 x 10 <sup>4</sup>		
	1	0,370	0,617	0,013	3,7 x 10 <sup>6</sup>	6,7 x 10 <sup>2</sup>	
						3,2 x 10 <sup>4</sup>	
Aethylalkohol	70				9,8 x 10 <sup>5</sup>	2,9 x 10 <sup>4</sup>	

- 45 -

- 46 -

Beispiel 5

Die bakteriziden Effekte der in Tabelle XIII aufgeführten Chemikalien wurden mit Hühnereiern 5 getestet.

Escherichia coli wurde zur Anhaftung an etwa 67 g Eier in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gebracht und die Eier wurden dann während 30 Sekunden 10 in eine wässrige Lösung jeder der angegebenen Chemikalien eingetaucht. Dann wurden die Oberflächen der Eier abgewischt und die Standardplattenzählung und die Anzahl der Organismen von Coliform wurden ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle XIII enthalten.

Es ist aus Tabelle XIII ersichtlich, dass die Bakterizide gemäss der Erfindung einen markanten Effekt als Bakterizidbehandlungsmittel für Eier 20 besitzen.

Tabelle XIII (Hühnererei)

Chemikalien	Konzentration der Chemikalien (%)	Konzentration der Be- standteile (%)			Nach der Eintauchbehandlung	
		Athyl- alkohol	Milch- säure	Phos- phorsäure	Standard- Plattenzählung (zellen/10 x 10 cm <sup>2</sup> )	Anzahl der Organismen (zellen/10 x 10 cm <sup>2</sup> )
Nicht behandelt (unmittelbar nach der Bakterienanhaffung)	-	-	-	-	5,5 x 10 <sup>4</sup>	7,5 x 10 <sup>2</sup>
Destilliertes Wasser	-	-	-	-	2,8 x 10 <sup>4</sup>	5,8 x 10 <sup>2</sup>
Natriumhypochlorit	0,02	-	-	-	8,1 x 10 <sup>3</sup>	4,1 x 10 <sup>2</sup>
Gemisch A						
	10	8,70	0,87	0,43	0	0
	7	6,09	0,609	0,301	0	0
	5	4,35	0,435	0,215	2,7 x 10 <sup>3</sup>	9,8 x 10 <sup>2</sup>
	3	2,61	0,261	0,129	2,5 x 10 <sup>4</sup>	5,3 x 10 <sup>2</sup>
	1	0,87	0,087	0,043	2,5 x 10 <sup>4</sup>	5,2 x 10 <sup>2</sup>

Tabelle XIII (Fortsetzung)

Chemikalien	Konzentration der Che- mikalien	Konzentration der Be- standteile (%)				Nach der Eintauchbehandlung	
		Athyl- alkohol	Milch- säure	Phos- phorsäure	Standard- Plattenzählung (Zellen/10 x 10 cm <sup>2</sup> )	Anzahl der Organismen von Coliform (Zellen/10 x 10 cm <sup>2</sup> )	
Gemisch B	10	6,17	3,70	0,13	0	0	
	7	4,319	2,59	0,091	0	0	
	5	3,085	1,85	0,065	0	0	
	3	1,851	1,11	0,039	5,1 x 10 <sup>2</sup>	9,7 x 10	
	1	0,617	0,370	0,013	3,1 x 10 <sup>4</sup>	4,9 x 10 <sup>2</sup>	
Gemisch C	10	3,70	6,17	0,13	0	0	
	7	2,59	4,319	0,091	0	0	
	5	1,85	3,085	0,065	0	0	
	3	1,11	1,851	0,039	4,8 x 10 <sup>3</sup>	5,8 x 10	
	1	0,370	0,617	0,013	8,0 x 10 <sup>4</sup>	4,2 x 10 <sup>2</sup>	
Athyl- alkohol	70				3,9 x 10 <sup>3</sup>	5,1 x 10	

Beispiel 6

In diesem Beispiel wurden die Bakterizideffekte jeder der in Tabelle XIV aufgeführten Chemikalien 5 auf an der Oberfläche von Schinken anhaftenden Bakterien getestet.

Salz (1,5 %), 120 ppm Natriumnitrit, 550 ppm Natriumerythorbat und 0,3 % Natriumtripolyphosphat 10 wurden einheitlich in etwa 2 kg Fleisch aus dem Schinkenteil eines Hausschweines injiziert. Das Fleisch wurde dann gerieben und geknetet, mit einem Baumwolltuch umwickelt und mit einem Faden geschnürt. Es wurde dann bei 40°C während 3 Stunden getrocknet 15 und bei 57°C während 4 Stunden geräuchert, um den Schinken zu bilden. Der Schinken wurde bei 0°C über Nacht gelagert und als Testprobe verwendet.

Eine vorkultivierte Suspension von Escherichia 20 coli und Lactobacillus vulgaricus wurden in physiologischer Salzlösung zur Herstellung einer Bakteriensuspension suspendiert.

Die Schinkenprobe wurde in Blöcke jeweils mit 25 dem Gewicht von etwa 200 g geschnitten. Die Blöcke wurden während 5 Sekunden in die Bakteriensuspension eingetaucht, so dass die Bakterien an der Oberfläche der Blöcke anhafteten. Die Blöcke wurden dann in jede der in Tabelle XIV aufgeführte Bakterizidlösung 30 während eines bestimmten Zeitraumes eingetaucht und dann entnommen. Dann wurde der Oberflächenteil jedes

3138277

- 50 -

- 51 -

Blockes aseptisch abgeschnitten und homogenisiert.  
Die Anzahl der Bakterien wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle XIV enthalten.

Tabelle XIV

Behandlung	Bakterien	Eintauchzeit gegenüber Bakterienzählung		
		30 Sekunden	1 Minute	5 Minuten
Eintauchung lediglich in Wasser	Organismen der Coliform	5,1 x 10 <sup>3</sup>	4,2 x 10 <sup>3</sup>	1,55 x 10 <sup>4</sup>
	Milchsäurebakterien	4,3 x 10 <sup>4</sup>	2,6 x 10 <sup>4</sup>	5,4 x 10 <sup>4</sup>
	Standardplattenzählung	3,7 x 10 <sup>4</sup>	2,2 x 10 <sup>4</sup>	5,3 x 10 <sup>4</sup>
	Organismen der Coliform	1,4 x 10 <sup>2</sup>	1,6 x 10 <sup>2</sup>	(-)
	Milchsäurebakterien	4,3 x 10 <sup>3</sup>	6,7 x 10 <sup>3</sup>	3,0 x 10 <sup>3</sup>
	Standardplattenzählung	2,9 x 10 <sup>3</sup>	4,7 x 10 <sup>3</sup>	3,5 x 10 <sup>3</sup>
Gemisch B	Organismen der Coliform	(-)	(-)	(-)
	Milchsäurebakterien	6,9 x 10 <sup>2</sup>	4,3 x 10 <sup>2</sup>	(-)
	Standardplattenzählung	2,1 x 10 <sup>3</sup>	1,75 x 10 <sup>3</sup>	1,1 x 10 <sup>2</sup>
10 <sup>-8</sup>	Organismen der Coliform	3,8 x 10 <sup>3</sup>	7,5 x 10 <sup>2</sup>	52
	Milchsäurebakterien	6,6 x 10 <sup>4</sup>	5,8 x 10 <sup>3</sup>	1
	Standardplattenzählung	4,2 x 10 <sup>4</sup>	6,4 x 10 <sup>3</sup>	52
	500 ppm			

Tabelle XIV (Fortsetzung)

Behandlung	Bakterien	Eintauchzeit gegenüber Bakterienzählung		
		30 Sekunden	1 Minute	5 Minuten
60 % Aethylalkohol	Organismen der Coliform	$3,9 \times 10^2$	$1,6 \times 10^2$	$1,2 \times 10$
	Milchsäurebakterien	$1,8 \times 10^3$	$3,4 \times 10^3$	$1,5 \times 10^2$
	Standardplattenzählung	$1,8 \times 10^3$	$5,4 \times 10^3$	$5,1 \times 10^2$
70 % Milchsäurebakterien	Organismen der Coliform	$2,0 \times 10^2$	$1,4 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$
	Milchsäurebakterien	$7,8 \times 10^2$	$6,1 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$
	Standardplattenzählung	$2,2 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	$5,5 \times 10^2$

Die Bakterienzählung ist die Anzahl der Bakterien je g, (-) bedeutet negativ.

Beispiel 7

Bei dem Verfahren der Herstellung von Wiener Würsten wird vor der Verpackung die wärmebehandelte Wurst

5 üblicherweise (1) abgekühlt und in einem sauberen Raum getragen, (2) mit einem Trommelschneider geschnitten, (3) auf einem Förderband gefördert, (4) zu einem Ausrichter gebracht und (5) in ein Bündel gepackt.

10 Bei diesem Beispiel wurden die folgenden beiden Teste durchgeführt, um den Bakterizideffekt des Bakterizids (Gemisch B) gemäss der Erfindung zu untersuchen.

15 Beim ersten Test, der ein übliches Verfahren zeigt, wurden die Standardplattenzählung, die Anzahl der Milchsäurebakterien und die Anwesenheit oder Abwesenheit (positiv oder negativ) von Organismen der Coliform hinsichtlich der Wurst (1) in dem sauberen Raum 20 und der Würste (6), die durch den Trommelschneider (2), den Förderer (3), den Ausrichter (4) und die Bündelung (5) gegangen waren, ermittelt.

25 Beim zweiten Test, der das Verfahren gemäss der Erfindung zeigt, wurde der gleiche Test wie vorstehend hinsichtlich der Würste (1'), die mit dem Bakterizid behandelt wurden und durch den sauberen Raum, den Trommelschneider (2'), der mit dem Bakterizid behandelt war, dem Förderer (3'), der mit dem Bakterizid behandelt 30 war, dem Ausrichter (4'), der mit dem Bakterizid behandelt war und dem Bündler (5'), der mit dem Bakterizid behandelt war, durchgeführt. Die gleichen Bestimmungen

-55-

wie vorstehend wurden hinsichtlich der Würste durchgeführt, die durch den sterilisierten Bündler (5') gegangen waren.

5 Die Ergebnisse sind in Tabelle XV aufgeführt.

Die Werte hinsichtlich der Vorrichtungen (2) bis (5) und (2') bis (5') wurden mit einer sterilisierten Gaze erhalten, die verwendet worden war, um eine Zone von 30 cm x 30 cm jeder dieser Vorrichtungen zu scheuern.

- 55 -

- 56 -

Tabelle XV

	Untersuchte Stellen	Standard- platten- zählung	Milch- säure bakterien	Organismen der Coliform
Übliches Verfahren	(1) Oberfläche der Wiener Würste im sauberen Raum (Zellen für jede Wurst)	$2,5 \times 10^2$	$1,8 \times 10^2$	+
	(2) Teil des Trommelschneiders, der die Würste berührt	$2,0 \times 10^2$	$8,8 \times 10^2$	+
	(3) Oberfläche des Förderers	$6,2 \times 10^3$	$5,2 \times 10^3$	+
	(4) Ausrichter	$7,2 \times 10^2$	$5,3 \times 10^3$	+
	(5) Bündler	$1,3 \times 10^4$	$2,5 \times 10^4$	+
	(6) Oberfläche der Würste, die durch den Bündler (5) passiert sind	$8,5 \times 10^4$	$5,7 \times 10^4$	+
Erfindungsgemässes Verfahren	(1') Wiener Würste (besprührt mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids) im sauberen Raum	-	-	-
	(2') Produkt kontaktierender Teil des Trommelschneiders, der mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids besprührt ist	-	-	-
	(3') Oberfläche des Förderers, der mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids besprührt ist	-	-	-
	(4') Ausrichter, der mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids besprührt ist	-	-	-
	(5') Bündler, der mit einer 10%igen Lösung des Bakterizids besprührt ist	-	-	-
	(6') Oberfläche der Würste, welche durch den Bündler (5') passiert sind	-	-	-
-: negativ, +: positiv				

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**